ANISOTROPIC CONDUCTIVE ADHESIV

Patent Number:

JP11236540

Publication date:

1999-08-31

Inventor(s):

KONO TAKAYUKI; KAWADA MASAKAZU

Applicant(s):

SUMITOMO BAKELITE CO LTD

Requested Patent:

JP11236540

Application Number: JP19980040292 19980223

Priority Number(s):

IPC Classification:

C09J9/02; C09J161/14; H01B1/20

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-curable anisotropic conductive adhesive which enables electrical connection between microcircuits, such as between LCD(a liq. crystal display) and TCP(a tape carrier package) or between TCP and PCB (a printed circuit board), to be done in a short time even at a low temp. and is excellent in adhesive properties, connection reliability, storage stability, and repairability. SOLUTION: In an anisotropic conductive adhesive prepd. by dispersing conductive particles in a resin compsn. contg. a free-radically curable resin, an org. peroxide, a thermoplastic elastomer, and a maleimide, the free-radically curable resin is one comprising a (meth)acryloylated novolak resin and 2- hydroxy-3-phenoxypropyl acrylate.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出職公開發号

特開平11-236540

(43)公開日 平成11年(1999)8月31日

α
D
Ø
の数2 OL (全6 页)
卜株式会社
品川2丁目5番8号
品川2丁目5番8号 住友
式会社内
品川2丁目5番8号 住友
式会社内

(54) 【発明の名称】 異方導面性接着剤

(57)【要約】

【課題】 LCDとTCPとの接続や、TCPとPCBとの接続などの旗細回路同士の電気的接続において、特に低温短時間での接続も可能で、かつ、接着性、接続信頼性、保存安定性、リペア性にも優れる加熱硬化型具方導電性接着剤を提供する。

【解決手段】 ラジカル硬化性制備、有機過酸化物、熱可塑性エラストマー、マレイミドを含む制脂組成物中に導電性粒子を分散させた異方導電性接着剤において、該ラジカル重合性制脂が、フェノール性水酸基を有する(メタ)アクリロイル化ノボラック制脂と2-ヒドロキシー3-フェノキシプロビルアクリレートを含むことを特徴とする異方導電性接着剤。

(2)

符關平1

2

【特許請求の範囲】

【調求項1】 ラジカル重合性樹脂、有機過酸化物、熱可塑性エラストマー、マレイミドを含む樹脂組成物中に 導電性粒子を分散させた異方導電性接着剤に於いて、該 ラジカル重合性樹脂が、フェノール性水酸基を有する (メタ)アクリロイル化ノボラック樹脂及び2-ヒドロ キシー3-フェノキシプロビルアクリレートを含むこと を特徴とする異方導電性接着剤。

1

【語求項2】 ラジカル重合性樹脂中に於ける2-ヒドロキシー3-フェノキシブロピルアクリレートの割合が 105重量パーセントから50重量パーセントの範囲内にあることを特徴とする請求項1記載の異方導電性接着剤。 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、LCD(液晶ディスプレイ)とTCP(テープキャリヤバッケージ)との接続や、TCPとPCB(プリント回路基板)との接続などの微細な回路同士の電気的接続に使用される異方導電性接着剤に関するものである。

[0002]

【従来の技術】近年、LCDとTCP」あるいはTCPとPCBの接続など、各種微細回路接続の必要性が飛躍的に増大してきており、その接続方法として接着性樹脂中に導電性粒子を分散させた冥方導電性接着剤が使用されてきている。この方法は、接続したい部材間に異方導電性接着剤を挟み加熱加圧することにより、面方向の隣接端子間では電気的絶縁性を保ち、上下の鑑子間では電気的に導通させるものである。

【0003】このような用途に異方導電性接着剤が多用されてきたのは、被着体の耐熱性がないことや微細な回路では隣接端子間で電気的にショートしてしまうなど半田付けなどの従来の接続方法が適用できないことが理由である。特に最近ではLCDモジュールの大画面化、高精細化、狭額線化が急速に進み、これに伴って、接続ビッチの微細化や接続の細幅化も急速に進んできた。

【0004】このため、たとえば、LCDとTCP接続においては、接続時の加熱によるTCPの何びのために接続バターンずれが生じたり、接続部が細幅のため接続時の温度でLCD内部の部村が熱的影響を受けるなどの問題が生じてきた。また、TCPとPCBの接続におい40では、PCBが長尺化してきたため接続時の加熱によりPCBとLCDが反り、TCPの配線が断線するという問題も生じてきた。これらの問題を解決するため、十分

硬化反応性から、保存性安定性と翻出るため150~200℃の温度では 化することが必要とされ、たとえばしては実用的な接続時間で樹脂を硬化さ あった。

【0006】更に、保存安定性につい F,アミン館体、ジシアンジアミド、 ド、イミダゾール化合物等の潜在性質 を用いたもの等が提案されているが、 るものは硬化に長時間または高温をよ 時間で硬化できるものは逆に保存安定 問題がありいずれも一長一短があった 【0007】前記問題点に加えて、多 導電性接着剤を用いた微細な回路同じ いて、一度接続したものを位置すれる 接続部材を破損または損傷せずに剥削 謂リペア)したいという要求が多く。 し殆どの熱硬化タイプの異方導電性針 力。高信頼性といった長所がある反正 20 という一見矛盾する要求に対しては対 く、満足するものは得られていない。 【0008】低温接続を可能とする。 しては、カチオン重合性物質とスルス した接着性樹脂中に導電性粒子を分割 平7-90237号公報) や、エポニ (ジアルキルアミノ)ピリジン誘導値 散させたもの(特闘平4-1898) されているが、接着剤樹脂の保存性も 腐食等の問題があり実用には至ってし 【0009】これらの問題を解決し、 存安定性との両立及び、接続信頼性と を可能とする異方導電性接着剤として 樹脂、有磯過酸化物、熱可塑性エラン イミド樹脂からなる接着剤成分に導剤 た熱硬化型異方導電性接着剤が提案と 方導電性接着剤に於いてラジカル宣復 類性、接着力、作業性など接着剤の性 る主成分であり、ラジカル硬化性制度 れに加えられるラジカル重合性モノー かしながら、前記樹脂系による異方。 な特性を示すような熱硬化性制脂と・ マーの組み合わせは、現状では最適化 いない。

4

このような問題に鑑みて種々の検討の結果なされたものであり、その目的とするところは、しCDとTCPとの接続や、TCPとPCBとの接続などの機細回路同士の電気的接続において、特に低温短時間での接続も可能で、かつ、接着性、接続信頼性、保存安定性、リペア性にも優れる加熱硬化型異方導電性接着剤を提供しようとするものである。

[0012]

【課題を解決するための手段】本発明者は、低温遠硬化性と保存安定性性の両立が可能な、ラジカル重合性制脂、有機過酸化物、熱可塑性エラストマー、及びマレイミドを配合した接着剤中に導露性粒子を分散させた熱硬化型異方導電性接着剤について、該異方導電性接着剤の諸特性とラジカル重合性樹脂の組成との関係について検討を重ねた結果。ラジカル重合性樹脂としてフェノール性水酸基を有する(メタ)アクリロイル化ノボラック樹脂及び、2ーヒドロキシー3ーフェノキシプロビルアクリレートとを合わせて用いることにより、種々の環境下*

* で種々の被着体に対し高い接着力及でる熱硬化型異方導電性接着剤の得らまし、本発明に至ったものである。 【0013】即ち、本発明はフェノー

【りり13】即ち、本発明はフェノーる(メタ)アクリロイル化ノボラッ:キシー3ーフェノキシプロビルアク! 化物、熱可塑性エラストマー及びマ! 組成物中に導電性粒子を分散させた! ある。

10 【0014】本発明で用いられるラジ しては、硬化性樹脂として(1)式 エノール性水酸基を有する(メタ)プラック樹脂を用い、ラジカル宣合性。 ヒドロキシー3-フェノキシブロピノ わせて用いる。

> [0015] [化1]

$$-CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2}$$

$$-R : OH O CH_{3}$$

$$m+n = 8$$

$$(1)$$

【0016】更に、必要に応じてビニルエステル樹脂等のアクリレート類、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂等を加えてもよい。同様に、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート。テトラエテレングリコールジアクリレートなどのアクリレート類や、スチレン等各種モノマー、その他一般的な反応性参歌剤を添加してもよい。保存性を確保するために、予めキノン類、多価フェノール類、フェノール類等の重台禁止剤を添加することも可能である(例えば、特闘平4-146951号公報など)。

【0017】本発明で用いられる(メタ)アクリロイル 化ノボラック樹脂におけるフェノール性水酸基と(メ タ)アクリロイル基との割合は特に限定するものではな 30 なる。また逆に、フェノール性水酸性いと硬化性が不足するため好まして、【0018】本発明で用いられるラン体に於ける2-ヒドロキシー3-フェクリレートの割合は、5重量パーセントの範囲にあることが望まが重きに熱時の流動性の不足や硬化取りにより十分な接続では、10019】本発明で用いられる有料特に限定されるものではなく、例えばテトラメチルブチルパーオキシー2-エデト、1-ブチルパーオキシー2-エデ

特關平1

5

性をコントロールするために二種以上の有機過酸化物を 振合して用いることができる。また、保存性を改良する ために各種宣合禁止剤を予め添加しておくことも可能で ある。さらに樹脂への溶解作業を容易にするため溶剤等 に番釈して用いることもできる。本発明で用いられる有 機過酸化物の種類や配合量は、各過酸化物を配合した場合の、接着剤の硬化性と保存性との兼ね合いで決定され ることは当然である。

5

【① 02 1】本発明で用いられる熱可塑性エラストマー としては特に制限はないが、例えばポリエステル樹脂 類、ポリウレタン樹脂類、ポリイミド樹脂、ポリブタジ エン、ポリプロピレン、スチレンーブタジェンースチレ ン共重合体、ポリアセタール樹脂、ポリビニルブチラー ル樹脂、ブチルゴム、クロロプレンゴム、ポリアミド樹 脂、アクリロニトリループタジェン共重合体、アクリロ ニトリループタジエンーメタクリル酸共重合体。アクリ ロニトリルーブタジエンースチレン共重台体、ポリ酢酸 ビニル樹脂、ナイロン、スチレン-イソプレン共重合 体、スチレンープチレンースチレンブロック共重合体、 スチレンーエチレンープチレンースチレンブロック共宣 20 合体。ポリメチルメタクリレート勧鵬などを用いること ができる。その中で異方導電性接着剤とした際の接着 性、銭続信頼性などの特性を考えると、アクリロニトリ ループタジェンーメタクリル酸共重合体、ポリエステ ル、ポリアミド樹脂、ナイロン、ポリピニルブチラール 樹脂、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロッ ク共重合体等をより好適に用いることができる。

【①①22】本発明に用いられるマレイミドとしては、 ラジカル重合性樹脂と熱可塑性エラストマーとを組溶さ せる作用を有するものであれば特に制限はないが、一般 30 的に(2)、(3)式に例示される化学機造を有するも のを用いる。

[0023]

[ft2]

熱可塑性エラストマーの組溶性の更加 媒溶解性など異方導電性接着剤の作詞 上等の目的で、アミン化合物、(メ) シアネート化合物等で変性されたマレ ともできる。また変性されたマレイ: っては、その変性に用いられた化合物 除去したものであっても構わない。 【0026】本発明に用いられる導剤 を有するものであれば特に制限する。 10 ケル、鉄、銅、アルミニウム、錫、針 ト、銀、金など各種金属やそれらのは 化物、カーボン、グラファイト、ガモ プラスチック粒子の表面に導電物をは 適用できる。これらの導電性粒子の能 は、接続したい回路の端子間隔や端子 厚みや材質等によって適切なものを試 【りり27】更に、本発明の墓方導制 必要に応じてカップリング剤を適量と ップリング剤を添加する目的は、異フ 着界面の接着性を改質し、接着強度を 向上し接続信頼性を向上するものでは 剤としては、特にシラン系カップリン 使用することができ、例えば、エポニ カプトシラン系、アクリルシラン系 (3、4-エポキシシクロヘキシル) シシラン、ャーグリシドキシブロビバ ン、テーヌルカプトプロピルトリヌ! メタクリロキシプロビルトリメトキ: ることができる。

[0028]

【実施例】以下、本発明を実施例及で する。

(実施例1)

【異方導電性接着剤フィルムの作製】 チルエチルケトン中に、(1)式のキール性水酸基とメタアクリロイル基とであるフェノール性水酸基を有する。 ノボラック樹脂を80重量部、2-1 ェノキシプロビルアクリレートを2(40 2万5千であり軟化点が摂氏1208 ボリエステルを100重量部、1, パーオキシー2、2-ジメチルプロノ 部、ビス(4-マレイミドフェニル)

8

イミド=25/75μmに0.5μmの錫メッキを施したTCP(ビッチ0.3mm、端子数60本)と0.8 mm厚4層板(FR-4)内層・外層銅箔18μmフラッシュ金メッキPCB(ビッチ0.30mm、端子数60本)を用い、圧着条件は、130℃、30kg/cm⁴、15秒の条件で圧着し、評価サンブルを得た。

【0030】[評価]

接着力測定: 130℃で接着した評価サンプルを用いて、90度剥離試験による評価を行った。接続信頼性:

評価サンプル作製直後及び、温度85℃、湿度85%*19

* 雰囲気中に100時間放置後の接続 接続抵抗値を測定できないものについ PEN)とした。保存安定性: フ で25℃の条件下に7日間放置した イルムを用いて評価サンブルを作製し 後の接続抵抗を測定した。これらの記 した。なお、使用した原料を表1に 【0031】

【表1】

配合物分類	記号	物質	14
ラジカル重合体製船	A	メタクリロイル化フェノールノボラック樹脂 (3対7) #1	
	B	メタクリロイル化フェノールノボラック機器 (6対4) 計	1
	C	クレゾールノボラック型ビニルエステル樹脂 (n=3) #2	- 1
	D	2-ヒドロキシーコーフェノキシプロビルアクリレート	- 1
	E	トリメチロールプロパントリアクリレート	-
熱可塑性エラストマー	A	飽和共型合ポリエステル 分子量 25,000 軟化点 120℃	
	В	アクリロニトリループタジエンーメタクリル酸共産合体	٠,
存機過酸化物	A	1,1-ジメチルプチルパーオキシ-2,2-ジメチルプロパネート	- `
	В	1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エテルヘキサネート	+
マレイミド	A	ピス(4-マレイミドフェニル)エーテル	
	8	ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン	
導電性粒子	T	Ni/Au メッキ ポリステレン粒子 平均粒径5μm	+
2000年		メチルエテルケトン	-

\$1 比は、衝脂中のフェノール性水酸薬とメタクリロイル基とのモル比を参
\$2 式(4)に対けるnの値を表す。

[0032]

$$\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& & & \text{OR} \\
& & & \text{CH}_{3} \\
& & & \text{CH}_{2}
\end{array}$$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& & \text{OR} \\
& & \text{CH}_{3}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \text{CH}_{2} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk4]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk5]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk5]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk5]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk5]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk5]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk5]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk5]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk5]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk5]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
& \times & \times & \text{[fk5]} \\
& \text{CH}_{2}
\end{array}$

カルボキシル基量 : 4.0 mol% アクリロニトリル量: 27 wt% 分子量 : 約 100,000

[0035]

返2

* *【表2】

	配合博分類	記号			类	Man .				- 10	E
		<u> </u>	1	2	3	4	5	6	1	7 2	8
	ラジカル東合性制的	A	80	1	10		70	20	120	78	89
		8		80		98			1	 	+
	,	C			1			\vdash		 	ᠰ᠁
配会]		20	20	48	18	38	20		 	160
표		1 2					i — —	10		38	 ```
=	熱可塑性エラストマー	Α	108	700	80	120		109	80		190
雪		B					80			- 89	
靈	有挑過酸化物	A	.5	5		5	- 6	5		5	5
~		<u> </u>			5				5		
	マレイミド	Α	108	100	100		120	198	180	120	100
		B				90					 ```
	導電性粒子		7	7	7	?	7	7	7	7	 7
	と と		708	700	700	708	700	700	708	700	100
F		erc	1700	1250	1480	1150	1380	808	660	400	660
狐維	埃被信發性 【☆】 初期	HOE .	1.2	1.2	1.8	1.3	1.4	1.2	1.8	1.6	2.4
2		独	1,6	1,7	1.8	1.7	1.8	1.6	3.3	2.0	OPE
~	保存安定性 [Q]		1.4	1.4	1.4	1.4	1.5	1_5	2.1	1.8	2.9

【①①36】(実施例2~6及び比較例1~4)表2に示される配台量にて実施例1と同様の操作を行い、それぞれ異方導電性接着剤フィルムを得た。得られた異方導電性接着剤フィルムを実施例1と同様に評価した結果を表2に示した。

[0037]

【発明の効果】本発明によれば、ラジカル重合性樹脂、 有機過酸化物。熱可塑性エラストマー、マレイミドとを 配合した樹脂組成分中に、準定性粒子を分散させること により得られる異方導定性接着剤を用いて加熱硬化接続 する際、該接着剤中に含まれるマレイミドによってラジ カル重合性制脂と熱可塑性エラスト30 れ、またマレイミド自身も硬化するが状態で硬化し、なおかつ、該ラジカルフェノール性水酸基を有する(メタ)ボラック制脂と2ーヒドロキシー3・ルアクリレートを用いることにより、重合性制脂に含まれる水酸基に基づられるため、極めて低温かつ短時間で接着性、接続信頼性、保存安定性、上方導電性接着削が得られる。